

10/534502

JC20 Rec'd PCT/PTO 10 MAY 2005

DOCKET NO.: 271729US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Jean-Pierre CATINAT, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/12506

INTERNATIONAL FILING DATE: November 10, 2003

FOR: PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF 1,2-EPOXY-3-CHLOROPROPANE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY**  
France

**APPLICATION NO**  
02 14207

**DAY/MONTH/YEAR**  
12 November 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/12506. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

# BREVET D'INVENTION

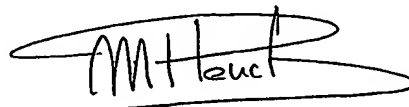
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 28 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**INPI**

 INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

 26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 2E0659

REMISE DES PIÈCES DATE <b>12 NOV. 2002</b> LIEU <b>gg</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0214207</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>12 NOV. 2002</b> PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		1. NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE SOLVAY (Société Anonyme) Direction Régionale pour la France 12, Cours Albert 1er F-75383 PARIS CEDEX 08 (France)	
Vos références pour ce dossier (facultatif) S 02/26					
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie					
2. NATURE DE LA DEMANDE			Cochez l'une des 4 cases suivantes		
Demande de brevet			<input checked="" type="checkbox"/>		
Demande de certificat d'utilité			<input type="checkbox"/>		
Demande divisionnaire			<input type="checkbox"/>		
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale			N°		Date
			N°		Date
Transformation d'une demande de brevet européen			<input type="checkbox"/>		Date
Demande de brevet initiale			N°		Date
3. TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-chloropropane					
4. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE			Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
5. DEMANDEUR Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF			<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
SOLVAY					
Société Anonyme					
Rue du Prince Albert, 33					
1050			BRUXELLES		
Belgique					
belge					

REMISE DES PIÈCES DATE <b>12 NOV. 2002</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0214207</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 549 W / 260599	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>			<b>S 02/26</b>		
<b>6 MANDATAIRE</b>					
Nom					
Prénom					
Cabinet ou Société					
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse		Rue			
		Code postal et ville			
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>					
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>					
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
<b>7 INVENTEUR (S)</b>					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) SOLVAY (Société Anonyme)			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. MARTIN		

Procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-chloropropane

L'invention concerne un procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-chloropropane par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène.

Il est connu de fabriquer du 1,2-époxy-3-chloropropane (ou épichlorhydrine) par époxydation de chlorure d'allyle au moyen de peroxyde d'hydrogène en présence de méthanol à titre de solvant et en présence d'un catalyseur contenant du TS-1, comme décrit dans le brevet Etats-Unis US 6,350,888.

Ce procédé connu, sans contrôle du pH du milieu d'époxydation, présente l'inconvénient d'une faible sélectivité de la réaction d'époxydation et dès lors d'une formation importante de sous-produits non souhaités.

La présente invention vise à remédier à cet inconvénient, en fournissant un procédé nouveau, dans lequel la formation de sous-produits est fortement réduite sans pour autant diminuer l'activité du catalyseur (ou le taux de conversion des réactifs, ou la vitesse de la réaction d'époxydation). Les sous-produits qui peuvent se former sont par exemple le résultat de la méthanolyse de l'épichlorhydrine en chlorométhoxypropanols ou de l'hydrolyse en chloropropanediol.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-chloropropane par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur et en présence éventuelle d'au moins un solvant dans un milieu d'époxydation contenant au moins une phase liquide, dans lequel le pH de la phase liquide est contrôlé et maintenu à une valeur supérieure ou égale à 1,5 et inférieure à 4,8.

Par « contrôle du pH » on entend la mesure périodique ou continue du pH, au cours du procédé, de manière à suivre son évolution tout au long du procédé et ainsi pouvoir agir lorsque le pH devient trop élevé ou trop faible pour éviter que le pH n'atteigne une valeur supérieure ou égale à 4,8 ou inférieure à 1,5.

Une des caractéristiques essentielles de l'invention réside dans le contrôle du pH de la phase liquide du milieu d'époxydation. Il a en effet été constaté que, lorsque le pH est contrôlé et maintenu à une valeur supérieure ou égale à 1,5 et

inférieure à 4,8, on observe l'avantage, par rapport à un procédé réalisé sans contrôle du pH, que la sélectivité de l'époxydation est plus élevée sans diminuer exagérément l'activité du catalyseur.

5 Sans être liée par une théorie scientifique, la Demanderesse pense que le pH a une influence sur la sélectivité de la réaction d'époxydation. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'un pH trop élevé inhiberait l'activité du catalyseur tandis qu'un pH trop acide favoriserait la formation de sous-produits.

Dans le procédé selon l'invention, le pH de la phase liquide du milieu d'époxydation peut être contrôlé et mesuré par tout moyen connu adéquat.

10 Lorsque le pH est mesuré à température ambiante avec une électrode METROHM ® 6.0239.100 (électrolyte KCl 3M) sur un échantillon prélevé du milieu d'époxydation, il doit être contrôlé de manière à le maintenir à une valeur supérieure ou égale à 1,5 et inférieure à 4,8. Généralement, le pH est maintenu à une valeur supérieure ou égale à 1,75, en particulier supérieure ou égale à 2, plus  
15 particulièrement supérieure ou égale à 2,5, les valeurs supérieures ou égales à 3 donnant des résultats satisfaisants. Le pH est avantageusement maintenu à une valeur inférieure ou égale à 4,5, plus spécialement inférieure ou égale à 4,2, les valeurs inférieures ou égales à 4 donnant de bons résultats.

20 Le pH peut être modifié par addition d'une base ou d'un mélange d'un sel et de son acide ou de sa base conjugué. La base peut être choisie parmi les bases solubles dans l'eau. Il peut s'agir de bases fortes ou de bases faibles. On peut citer à titre d'exemples un hydroxyde, un carbonate ou un acétate de métal alcalin ou alcalino-terreux. L'hydroxyde de sodium est préféré.

25 Par « milieu d'époxydation » dans lequel se produit la réaction d'époxydation du procédé selon l'invention, on entend un milieu contenant au moins une phase liquide comprenant le chlorure d'allyle, le peroxyde d'hydrogène, le cas échéant le solvant, le 1,2-époxy-3-chloropropane formé et éventuellement des sous-produits, et une phase solide contenant le catalyseur. La phase liquide du milieu d'époxydation contient en général également de l'eau,  
30 typiquement en une concentration de 5 à 25 % en poids.

Le milieu d'époxydation peut aussi contenir deux phases liquides, une première phase liquide essentiellement aqueuse contenant le peroxyde d'hydrogène et au moins une partie du solvant, le cas échéant, et une deuxième phase liquide essentiellement organique contenant le chlorure d'allyle, le

---

1,2-époxy-3-chloropropane formé, éventuellement des sous-produits et au moins une autre partie du solvant, le cas échéant. Le milieu d'époxydation peut être exempt de solvant.

5 Lorsque le milieu d'époxydation contient deux phases liquides, le pH est mesuré comme décrit plus haut mais sous forte agitation des deux phases liquides de manière à obtenir une mesure de pH constante et reproductible partout dans le milieu agité.

10 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des sélectivités qui sont généralement supérieures ou égales à 95 % molaire en épichlorhydrine, calculées comme dans les exemples décrits plus loin, en particulier supérieures ou égales à 96 %. La sélectivité est habituellement inférieure ou égale à 99,5 %, plus spécialement inférieure ou égale à 99 %.

15 Dans le procédé selon l'invention il peut s'avérer par ailleurs intéressant de mettre en œuvre un chlorure d'allyle purifié de manière à ce qu'il contienne moins de 2000 ppm de 1,5-hexadiène. Il a en effet été constaté que la mise en œuvre de chlorure d'allyle purifié permet d'augmenter la durée d'utilisation du catalyseur (et donc de réduire la fréquence avec laquelle le catalyseur doit être éliminé du milieu d'époxydation pour le remplacer ou pour le régénérer) tout en gardant une activité et une sélectivité élevées.

20 Le chlorure d'allyle purifié peut être obtenu par tout moyen connu adéquat, par exemple par chloration comme décrit dans la demande internationale WO 96/03362. La purification peut également se faire par distillation.

25 Le chlorure d'allyle purifié contient généralement une quantité de 1,5-hexadiène inférieure à 1000 ppm en poids, et de préférence inférieure ou égale à 500 ppm en poids, les valeurs inférieures ou égales à 400 ppm en poids et en particulier à 300 ppm sont les plus avantageuses. La quantité de 1,5-hexadiène présente dans le chlorure d'allyle purifié est habituellement supérieure ou égale à 1 ppm en poids, le plus souvent supérieure ou égale à 10 ppm en poids.

30 Dans le procédé selon l'invention, le peroxyde d'hydrogène est avantageusement mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution aqueuse contient au moins 10 % en poids de peroxyde d'hydrogène, en particulier au moins 20 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 70 % en poids de peroxyde d'hydrogène, en particulier 50 % en poids.

35 Généralement, le rapport molaire entre la quantité de chlorure d'allyle mise en œuvre et la quantité de peroxyde d'hydrogène mise en œuvre est

supérieur ou égal à 0,1, en particulier supérieur ou égal à 0,5, et de préférence supérieur ou égal à 1. Ce rapport est habituellement inférieur ou égal à 100, plus spécialement inférieur ou égal à 50, le plus souvent inférieur ou égal à 25. Dans une variante particulièrement intéressante du procédé selon l'invention, on met en œuvre un excès de chlorure d'allyle de manière à ce que le rapport molaire des quantités mise en œuvre de chlorure d'allyle / peroxyde d'hydrogène soit supérieur ou égal à 2, en particulier supérieur ou égal à 3, tout particulièrement supérieur ou égal à 4. Dans cette variante intéressante, le rapport est en général inférieur ou égal à 10, plus spécialement inférieur ou égal à 8, et le plus souvent inférieur ou égal à 7. Un rapport d'environ 5 convient particulièrement bien. L'utilisation d'un excès de chlorure d'allyle dans cette variante permet d'obtenir une augmentation de la sélectivité encore plus poussée, et en combinaison avec un chlorure d'allyle purifié permet d'obtenir également une réduction de la désactivation du catalyseur.

Le solvant utilisé optionnellement dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi tous les solvants organiques qui sont au moins partiellement solubles dans l'eau, et leurs mélanges. Des solvants qui conviennent bien sont les alcools. Les alcools préférés contiennent de 1 à 5 atomes de carbone. Ceux qui comportent un seul groupe -OH conviennent bien. On peut citer à titre d'exemples le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol et le pentanol. Le plus souvent, il s'agit de méthanol ou de tert-butanol. Le méthanol est le plus courant.

Lorsque le milieu d'époxydation ne contient qu'une seule phase liquide, celle-ci contient généralement au moins 30 % en poids de solvant, en particulier au moins 50 % en poids. Cette quantité est habituellement au plus 90 % en poids, plus spécialement au plus 75 % en poids. Lorsque le milieu d'époxydation contient deux phases liquides, le milieu d'époxydation peut contenir moins de solvant et peut même être exempt de solvant.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention contient généralement une zéolite, à savoir un solide contenant de la silice qui présente une structure cristalline microporeuse. La zéolite est avantageusement exempte d'aluminium. Elle contient de préférence du titane.

---

La zéolite utilisable dans le procédé selon l'invention peut avoir une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11, MCM-41 ou de type zéolite bêta.

---

Les zéolites de type ZSM-5 conviennent bien. Celles présentant une bande d'adsorption infrarouge à environ 950-960 cm<sup>-1</sup> sont préférées.



Les zéolites qui conviennent particulièrement bien sont les silicalites au titane. Celles répondant à la formule  $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$  dans laquelle  $x$  est de 0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05 et présentant une structure cristalline de type ZSM-5, donnent des résultats particulièrement favorables.

5           Avantageusement, le catalyseur se présente sous la forme de particules sphériques obtenues par toute méthode connue. Une méthode qui convient particulièrement bien est celle décrite dans la demande internationale WO 99/24164 de SOLVAY (Société Anonyme). Le catalyseur peut également se présenter sous forme de particules non sphériques, obtenues par exemple par  
10       extrusion comme décrit dans la demande internationale WO 99/28029 de SOLVAY (Société Anonyme).

Les particules de catalyseur présentent en général un diamètre moyen supérieur ou égal à 0,01 mm et inférieur ou égal à 5 mm, une surface spécifique supérieure ou égale à 1 m<sup>2</sup>/g et inférieure ou égale à 900 m<sup>2</sup>/g (déterminée selon  
15       la méthode à adsorption d'azote), une densité apparente comprise entre 0,1 et 1,0 g/ml, un volume poreux compris entre 0,25 et 2,5 ml/g et une distribution des diamètres des pores avec un maximum compris entre 15 et 2000 Å.

Le catalyseur peut être présent dans le procédé selon l'invention sous forme d'un lit. Il peut s'agir d'un lit fixe ou d'un lit fluide. On préfère un lit  
20       fluide.

La réaction d'époxydation du procédé selon l'invention peut être effectuée dans tout type de réacteur adéquat. Il peut par exemple s'agir d'un lit à simple passe. Il peut aussi s'agir d'un réacteur de type boucle comprenant une recirculation du milieu d'époxydation, avec ou sans recirculation du catalyseur.

25       La température à laquelle la réaction d'époxydation peut être effectuée est généralement supérieure ou égale à 0 °C, en particulier supérieure ou égale à 35 °C, plus particulièrement supérieure ou égale à 45 °C, et de préférence supérieure ou égale à 55 °C. La température est habituellement inférieure ou égale à 120 °C, plus spécialement inférieure ou égale à 100 °C, le plus souvent  
30       inférieure ou égale à 80 °C, les températures inférieures ou égales à 65 °C donnant de résultats très satisfaisants. Lorsque la température se situe de 45 à 80 °C, on observe l'avantage, par rapport à une température plus basse par exemple d'environ 35°C, que la vitesse de désactivation du catalyseur est réduite.

35       La procédé de l'invention peut être réalisé à toute pression au moins égale à la tension de vapeur des constituants du milieu d'époxydation.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en continu ou en discontinu.

### Exemples

- Les essais ont été effectués dans une installation essentiellement constituée d'un réacteur tubulaire, à double enveloppe sous pression, en lit
- 5 fluidisé liquide - solide (diam. : 1.5 cm, h : 50 cm), avec boucle de recirculation. La boucle comprend notamment un réfrigérant, à pression atmosphérique, placé directement en sortie du réacteur (condensation du chlorure d'allyle), ainsi qu'une sonde de pH, permettant de réguler celui-ci. Le volume global de l'installation était voisin de 350 ml.
- 10 La température du réacteur a été régulée à l'aide d'un thermocryostat. La pression au réacteur a été régulée à 4.5 bar, grâce à une vanne pneumatique. Le milieu d'époxydation a été détendu dès sa sortie du réacteur et le mélange liquide-gaz, qui en résulte, a été refroidi par passage dans un serpentín en verre à double enveloppe. La consigne du thermocryostat était fixée à  $-20^{\circ}\text{C}$ .
- 15 A la sortie du condenseur, la phase liquide s'est partagée en deux flux :
- l'effluent liquide, dont le débit correspondait à celui des alimentations en réactifs.
  - et un second plus important, qui constituait la navette de recirculation. A ce flux de recirculation venaient s'ajouter les alimentations en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , chlorure
- 20 d'allyle (CAL) et méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). C'est également à ce niveau que se situait le système de mesure et de régulation de pH.

La circulation vers le réacteur était assurée à l'aide d'une pompe à membrane. Le débit de recirculation était mesuré à l'aide d'un débitmètre et était

25 régulé à 5 l/h. Avant entrée au réacteur, le liquide passait dans un préchauffeur.

- On a mis en œuvre, dans ces essais, 18.6 g d'un catalyseur (soit 6.5 g TS-1) se présentant sous forme de billes de 0.4 – 0.6 mm constituées de silicalite de Ti (35 % poids) dispersée dans une matrice de silice microporeuse (65 % poids). Elles sont préparées selon un procédé sol-gel en présence d'une phase gazeuse (comme décrit dans WO 99/24164 de SOLVAY (Société
- 30 Anonyme)).

Les débits d'alimentation correspondant aux deux types de milieu d'époxydation utilisés sont repris ci-dessous.

#### Milieu d'époxydation 1 :

- CAL/ $\text{H}_2\text{O}_2$  : 2 mol/mol
- 35 MeOH/CAL : 7.8 mol/mol

CAL : 38.2 ml/h

MeOH : 148.2 ml/h

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 39 % poids : 20.5 g/h

Milieu d'époxydation 2 :

5 CAL/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5 mol/mol

MeOH/CAL : 2.1 mol/mol

CAL : 95.5 ml/h

MeOH : 99.7 ml/h

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 39 % poids : 20.5 g/h

10 Le taux de conversion (TC) de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été calculé à partir des débits entrée et sortie de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce dernier étant déterminé à l'aide des résultats du titrage iodométrique de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> résiduaire du liquide de débordement.

TC (%) = 100 x (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mis en oeuvre en mol/h - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> non convertie en mol/h) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mis en oeuvre en mol/h

15 avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> non convertie = Concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> du débordement en mol/kg. x débit débordement en kg/h.

Par C3 formés, on entend l'épichlorhydrine (EPI) et les différents sous-produits résultant de l'ouverture du cycle oxiranne, à savoir le 1-chloro-3-méthoxy-2-propanol (noté 1C3OMe2Pol), le 1-chloro-2-méthoxy-3-propanol (noté 1C2OMe3Pol), le 3-chloro-1,2-propanediol (noté MCG) et le 1,3-dichloro-2-propanol (noté 1,3DCPol).

La sélectivité EPI/C3 formés peut donc être calculée, à partir du chromatogramme obtenu en chromatographie phase vapeur de l'effluent liquide, à l'aide de l'expression :

25  $Sél\ EPI/C3f\ (\%) = 100 \times \frac{EPI_{formée}\text{ en mol/h}}{\Sigma (EPI + 1C3OMe2Pol + 1C2OMe3Pol + MCG + 1,3DCPol)_{formés}\text{ en mol/h}}$

Le pH de l'effluent liquide a été mesuré, périodiquement, hors installation. Pour ce faire, un titroprocesseur (682 Titroprocessor METROHM®) a été utilisé, ainsi qu'une électrode de pH combinée (6.0239.100 de METROHM®). Cette électrode dont l'électrolyte est du KCl 3 M a été  
30 calibrée chaque jour à l'aide de deux solutions aqueuses tampons de pH 7 et 4.

Exemples 1 (conforme à l'invention) et 2 (non conforme à l'invention)

L'exemple 1 avec régulation du pH a été effectué dans les conditions suivantes : 55 °C, CAL « haute pureté » (contenant 180 ppm en poids de 1,5-hexadiène) et rapport CAL/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 5 mol/mol et CH<sub>3</sub>OH/CAL de 2.1 mol/mol.  
35

Le pH a été régulé à une valeur de 3,5 à l'aide d'une solution 0.1 molaire de NaOH dans un mélange H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH 1:1 (vol/vol), la présence de CH<sub>3</sub>OH devant permettre d'éviter une démixtion éventuelle, en cas d'ajout de quantités importantes de base.

5 La comparaison avec l'exemple 2 effectué sans régulation de pH, indique clairement que la conversion n'est que peu affectée par la régulation de pH, du moins dans les conditions retenues ici : la différence de conversion ne dépasse pas 2 à 3 %. Les sélectivités EPI/C3formés sont par contre assez nettement supérieures à celles mesurées en l'absence de régulation.

10 Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

**Tableau 1**

Temps (h)		Exemple 1 Avec régulation	Exemple 2 Sans régulation
25	Conversion (%)	95.3	96.9
	Sélectivité EPI/C3f (%)	96.9	93.7
50	Conversion (%)	89.3	92.1
	Sélectivité EPI/C3f (%)	97.2	94.3
78	Conversion (%)	83.3	85.1
	Sélectivité EPI/C3f (%)	97.4	94.4

Exemples 3 (conforme à l'invention) et 4 (non conforme à l'invention)

15 Les exemples 3 et 4 ont été effectués dans les conditions suivantes : 65 °C (exemple 3) et 55 °C (exemple 4), CAL « haute pureté » (contenant 180 ppm en poids de 1,5-hexadiène) et rapport CAL/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 5 mol/mol et CH<sub>3</sub>OH/CAL de 2.1 mol/mol.

20 Dans l'exemple 3, le pH a été régulé à l'aide d'une solution 0.1 molaire de NaOH dans un mélange H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH 1:1 (vol/vol) et maintenu à une valeur de 3,7.

L'exemple 4 a été réalisé sans régulation de pH.

Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2

	Exemple 3 T° : 65 °C Avec régulation pH	Exemple 4 T° : 55 °C Sans régulation pH
Taux conversion H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	92.0	92.2
Sélectivité EPI/C3f (%)	96.3	94.4
Temps (h)	195	53

- 5 Le fait d'augmenter la température en régulant le pH permet de combiner sélectivité EPI/C3f et conversion H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> élevées et aussi de limiter la désactivation.

Exemples 5 et 6 (non conformes à l'invention)

- 10 Les exemples 5 et 6 sans régulation du pH ont été effectués dans les conditions suivantes : 35 °C (exemple 5) et 55 °C (exemple 6), CAL « haute pureté » (contenant 180 ppm en poids de 1,5-hexadiène) et rapport CAL/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 2 mol/mol et CH<sub>3</sub>OH/CAL de 7.8 mol/mol. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.

15

Tableau 3

	Exemple 5 T : 35 °C	Exemple 6 T : 55 °C
Taux conversion H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	44.7	42.9
Sélectivité EPI/C3f	97.3	90.8
Temps (h)	27	228

Si on ne régule pas le pH, l'augmentation de la température se traduit par une désactivation plus lente mais aussi par une plus faible sélectivité EPI/C3f.

## RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-chloropropane par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur et en présence éventuelle d'au moins un solvant dans un milieu  
5 d'époxydation comprenant au moins une phase liquide, caractérisé en ce que le pH de la phase liquide est contrôlé et maintenu à une valeur supérieure ou égale à 1,5 et inférieure à 4,8.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH de la phase liquide est maintenu à une valeur de 1,75 à 4,5.

10 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le pH de la phase liquide est maintenu à une valeur de 2 à 4,2.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le chlorure d'allyle mis en œuvre contient moins de 2000 ppm de 1,5-hexadiène.

15 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la réaction est réalisée à une température de 45 à 80 °C.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les quantités de chlorure d'allyle et de peroxyde d'hydrogène mises en œuvre sont telles que leur rapport molaire soit de 2 à 7.

20 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le solvant comprend du méthanol.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur comprend du TS-1.

25 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le catalyseur est présent sous forme d'un lit fluide.

---

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la réaction est réalisée dans un réacteur de type boucle comprenant une recirculation du milieu d'époxydation.

---

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

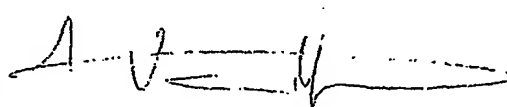
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260895

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		S 02/26	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		021420X	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-chloropropane			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> SOLVAY (Société Anonyme) Rue du Prince Albert, 33 B-1050 BRUXELLES (Belgique)			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		CATINAT	
<b>Prénoms</b>		Jean-Pierre	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	Rue de la Résistance, 93	
	<b>Code postal et ville</b>	7131	WAUDREZ (Belgique)
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		STREBELLE	
<b>Prénoms</b>		Michel	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	Rue Sombre, 84	
	<b>Code postal et ville</b>	1150	BRUXELLES (Belgique)
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) SOLVAY (Société Anonyme)		Bruxelles, le 8 novembre 2002 	

PCT Application  
**EP0312506**



28/11